

University of Groningen

## Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis

van der Laan, Gerard Pieter

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1999

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

van der Laan, G. P. (1999). *Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis*. [Thesis fully internal (DIV), Groningen]. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

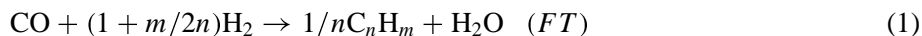
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## Samenvatting

Met de Fischer-Tropsch synthese is het mogelijk om benzine, diesel en chemicaliën te produceren uit steenkool of aardgas. Het proces is al 75 jaar bekend, maar wordt momenteel alleen door het Zuid-Afrikaanse bedrijf Sasol en door Shell in Maleisië commercieel toegepast. De belangstelling voor het proces neemt de laatste tijd sterk toe. In dit proefschrift worden metingen vermeld van de reactiesnelheid en de selectiviteit van het Fischer-Tropsch proces. Deze informatie wordt gebruikt om commerciële reaktoren te optimaliseren.

Door de afname van de wereldvoorraad van aardolie staan alternatieve energiebronnen steeds meer in de belangstelling. Eén van de mogelijkheden is het gebruik van steenkool of aardgas, die nog in relatief grote hoeveelheden aanwezig zijn. Steenkool en aardgas kunnen worden gebruikt als grondstof voor de chemische industrie en voor de fabricage van brandstoffen. Vooral omzetting van aardgas naar vloeibare brandstoffen op verafgelegen plaatsen (bijv. Qatar, Saudi-Arabië, Alaska) staat momenteel sterk in de belangstelling. Eén van de processen voor deze omzetting is de zogenaamde Fischer-Tropsch synthese. Het Fischer-Tropsch proces bestaat globaal uit drie stappen: i) Omzetten van steenkool of aardgas naar synthesesgas. Dit is een mengsel van koolmonoxide (CO) en waterstof (H<sub>2</sub>). ii) De daadwerkelijke omzetting van synthesesgas naar een veelvoud van producten, zoals gasolie, nafta, kerosine, grondstoffen voor de chemische industrie en paraffinewassen met behulp van de Fischer-Tropsch reactie. iii) Scheiden en optimalisatie van de verschillende productstromen. Het proces dankt zijn naam aan de uitvinders Franz Fischer en Hans Tropsch, die in 1923 ontdekten dat de gasvormige componenten koolmonoxide en waterstof bij hoge temperatuur (180-250 °C) met een katalysator kunnen worden omgezet in vloeibare producten. Momenteel worden zowel ijzer als kobalt toegepast als het katalytisch actieve materiaal.

De reacties van de Fischer-Tropsch synthese kunnen op de volgende manier vereenvoudigd worden weergegeven:

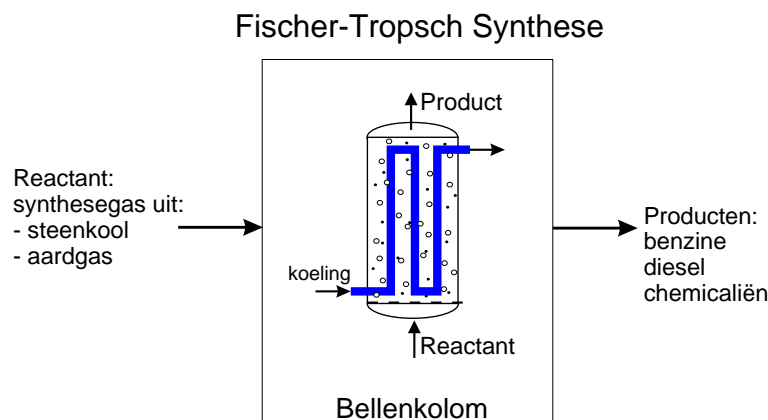


In deze formule is  $n$  het gemiddelde koolstofgetal en  $m$  het gemiddelde aantal waterstofatomen van de koolwaterstoffen. Water is een primair product van de Fischer-Tropsch reactie, dat op ijzerkatalysatoren kan worden omgezet naar  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2$  via de *water gas shift* (WGS) reactie (vergelijking 2).

De belangstelling voor het Fischer-Tropsch proces is sterk afhankelijk van economische en politieke omstandigheden. In de jaren dertig en veertig werden in Duitsland brandstoffen geproduceerd vanuit steenkool. Na de Tweede Wereldoorlog werd de productie stopgezet. Door de ontdekking en exploratie van grote oliebronnen in het Midden-Oosten in de jaren vijftig nam de interesse voor het Fischer-Tropsch proces sterk af. Politieke oorzaken en grote voorraden van goedkope steenkool leidden echter tot de bouw van een commerciële Fischer-Tropsch fabriek in Sasolburg, Zuid-Afrika in 1955. Tijdens de oliecrisis en door een olieboycot van de OPEC in 1973 werd besloten om de productie te vergroten. In het begin van de jaren tachtig zijn de fabrieken Sasol 2 en Sasol 3 in Secunda in bedrijf genomen. De totale productiecapaciteit van Sasol is momenteel ca. 130.000 vaten brandstof en chemicaliën per dag (1 vat = 160 liter). Recentelijk hebben Sasol, Phillips Petroleum en Qatar General Petroleum Corp. contracten getekend voor de bouw van een fabriek in Qatar die vanaf 2002, per dag 20.000 vaten brandstof zal gaan maken vanuit aardgas.

In 1993 heeft Shell in Bintulu (Maleisië) een commerciële fabriek opgestart waar aardgas wordt omgezet in zuivere diesel en hoogwaardige wassen (capaciteit 12.000 vaten/dag). De vaste paraffinewassen zijn terug te vinden in tal van producten: onder andere in kaarsen, waskrijt, drukinkt en in de verpakkings- en geneesmiddelenindustrie. Als brandstoffen, zoals diesel en benzine, worden gemaakt in een conventionele raffinaderij, gebaseerd op aardolie, bevat het product verontreinigingen zoals zwavel, aromaten en naftenen. Verbranding geeft emissie van onder andere zwavelverbindingen, onverbrande koolwaterstoffen, stikstofoxiden en roetdeeltjes. De brandstoffen van het Fischer-Tropsch proces zijn echter volledig vrij van zwavel en aromaten en worden daardoor veel beter en schoner verbrand dan de conventionele brandstoffen.

De optimale reactor voor de Fischer-Tropsch synthese is een drie-fasen (of slurrie, gas-vloeistof-vast) bellenkolom. In deze reactor (zie Figuur 1) wordt synthesesegas goed verdeeld onder in een kolom toegevoerd. De kolom is gevuld met vloeistof (Fischer-Tropsch producten) en kleine katalysator deeltjes (ca. 0.05 mm) die in suspensie worden gehouden. De gasbellen stijgen omhoog, waarbij de reactanten oplossen in de vloeistof. Op het oppervlak van de katalysator vindt de omzetting plaats naar de verschillende producten. Afhankelijk van de ketenlengte van het product, verlaat deze de reactor via de gasfase of de vloeistoffase. In de reactor bevinden zich verticale



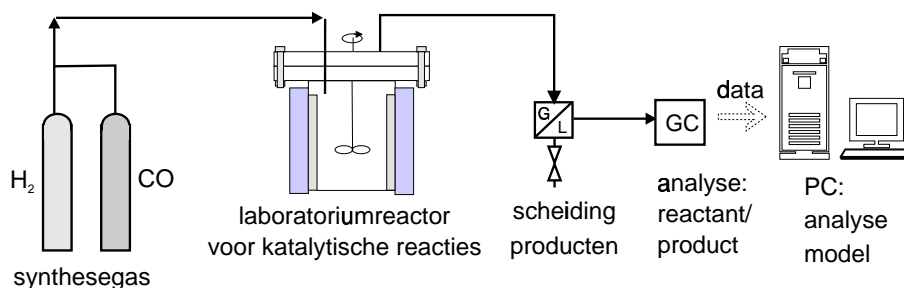
**Figuur 1** Schema van een industriële bellenkolom.

buizen met bijv. stoom, die de grote reactiewarmte kunnen afvoeren. Door de goede warmteoverdracht is de temperatuurbeheersing in een bellenkolom zeer gemakkelijk in vergelijking met bijvoorbeeld de vast bed reactoren, die nu nog voornamelijk worden toegepast.

Voor een betrouwbaar ontwerp en optimalisatie van de reactor zijn gegevens nodig over het reactiemechanisme en de snelheid waarmee de reactanten kunnen worden omgezet (kinetiek). Het doel van dit proefschrift is inzicht te verkrijgen in de kinetiek en de selectiviteit naar de verschillende producten. Het uiteindelijke doel van dit proefschrift is de simulatie van een industriële bellenkolom met een gedetailleerd reactortecnologisch model.

Hoofdstuk 2 van het proefschrift geeft een kritisch literatuuroverzicht over de kinetiek en selectiviteit van het Fischer-Tropsch proces. Uit dit overzicht blijkt dat de beschikbare literatuurmodellen voor de productselectiviteit niet in staat zijn om het volledige productmengsel nauwkeurig te voorspellen als functie van de procescondities. Ook vertonen de kinetische vergelijkingen uit de literatuur geen uniform beeld en zijn de meeste kinetiekmodellen voor ijzerkatalysatoren onvolledig, omdat de vorming van  $\text{CO}_2$  via de WGS reactie vaak niet wordt meegenomen.

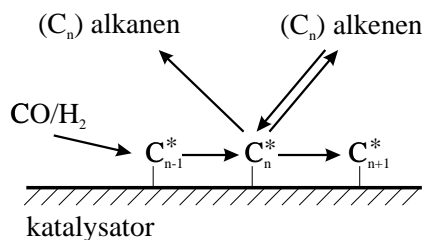
Voor het meten van de kinetiek en selectiviteit zijn verschillende laboratoriumreactoren gebruikt (zie schema in Figuur 2). De gebruikte katalysator is een commerciële geprecipiteerde ijzerkatalysator (type Ruhrchemie LP 33/81) met koper en kalium promotors op silica dragermateriaal ( $\text{Fe/Cu/K/SiO}_2$ ). Er is gebruik gemaakt van een gas-vast reactor, waarbij de katalysatordeeltjes in mandjes aan de roerderas



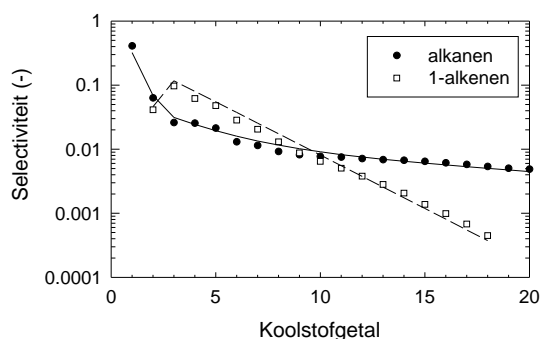
**Figuur 2** Schematische weergave van de laboratoriumopstelling voor het meten van de kinetiek en selectiviteit van de Fischer-Tropsch synthese.

zijn bevestigd, en van een gas-slurrie reactor, waarin kleine katalysatordeeltjes in de vloeistof zijn gesuspenderd. In de verschillende laboratoriumreactoren is de invloed van de procesomstandigheden (druk, temperatuur, verblijftijd en samenstelling van het synthesegas) op de kinetiek en de selectiviteit bestudeerd.

Er is een kinetisch model ontwikkeld, waarmee de selectiviteit naar de tientallen verschillende producten, variërend in ketenlengte en soort (voornamelijk alkanen en alkenen), nauwkeurig kan worden beschreven. In Figuur 3 staat een schema van het mechanisme van de vorming van de diverse producten afgebeeld en in Figuur 4 wordt een voorbeeld gegeven van de modelbeschrijving van de gemeten selectiviteit in één van de experimenten. De selectiviteit wordt onder andere beïnvloed door de gebruikte katalysator en door de procescondities. De reactanten  $CO$  en  $H_2$  reageren op het katalysatoroppervlak en vormen de bouwsteen (monomeer) methyleen. Deze bouwstenen zorgen voor de groei van de koolwaterstofketens. Met dit model is het mogelijk



**Figuur 3** Reactienetwerk voor de productvorming.



**Figuur 4** Modelbeschrijving (lijnen) van experimenteel gevonden selectiviteiten (symbolen).

om de selectiviteit naar de gevormde producten nauwkeurig te beschrijven. Hierbij is aangenomen dat de onverzadigde producten (alkenen) opnieuw kunnen reageren op het katalysatoroppervlak (Figuur 3). In tegenstelling tot de meeste literatuurmodellen is dit selectiviteitsmodel in staat om de productverdeling van lineaire koolwaterstoffen nauwkeurig te beschrijven. De belangrijkste kenmerken van de productverdeling, die nu goed worden beschreven zijn: i) hoge selectiviteit naar methaan; ii) lage selectiviteit naar etheen; iii) afname van de verhouding tussen alkenen en alkanen met toenemende ketenlengte.

De reactiesnelheid van de reactantconsumptie en van de vorming van  $\text{CO}_2$  is beschreven met modellen die zijn afgeleid vanuit reactiemechanismen die de katalytische elementaire reactiestappen op het katalysatoroppervlak beschrijven. Uit de literatuur is bekend dat de FT reactie en de  $\text{CO}_2$  vorming (WGS) op verschillende katalytisch actieve plaatsen optreedt. Voor de FT reactie is het carbide mechanisme aangenomen en voor de  $\text{CO}_2$  vorming is het mechanisme gebaseerd op een formaat-intermediair. Simulaties waarbij de beste kinetische vergelijkingen zijn gebruikt blijken goed overeen te komen met de experimentele gegevens. Zowel de selectiviteit als de kinetiek van de FT en de WGS reactie worden beïnvloed door de aanwezigheid van de vloeistoffase (slurrie-medium). In het gas-slurrie systeem bleek de selectiviteit naar alkenen, bij overeenkomstige reactieomstandigheden, hoger te zijn dan in het gas-vast systeem. Ook is de reactiesnelheid van de FT en de WGS reacties lager in het slurrie-systeem.

Met behulp van deze gegevens is een commerciële reactor gemodelleerd. In dit model zijn de nieuwste inzichten met betrekking tot de hydrodynamica uit de literatuur gecombineerd met de nieuwe modellen voor de selectiviteit en de kinetiek. Bellenkolommen op commerciële schaal worden in het heterogene stromingsregime bedreven, waar de gasfase is verdeeld over "grote" en "kleine" gasbellen. De kleine bellen zijn slechts enkele millimeters groot, terwijl de diameter van de grote bellen kan oplopen tot 5-10 centimeter. Het stromingspatroon van de grote en de kleine bellen is dan ook volledig anders. De grote bellen stijgen met zeer hoge snelheid in enkele secondes door een bellenkolom van bijv. 24 meter. De kleine bellen, de vloeistoffase en de katalysatordeeltjes worden door de turbulentie goed gemengd. Met de modellen gepresenteerd in dit proefschrift is het nu mogelijk om de samenstelling van de gas- en vloeistoffase nauwkeurig te voorspellen. Het model levert dan ook alle gegevens die noodzakelijk zijn voor een betrouwbaar FT reactor ontwerp en voor de voorspelling van het gedrag van slurrie-bellenkolommen.

Na de ontdekking van Fischer en Tropsch, 75 jaar geleden, is het Fischer-Tropsch

proces opnieuw volop in de belangstelling. Dit proefschrift geeft een literatuuroverzicht en nieuwe experimentele gegevens betreffende de kinetiek en de selectiviteit. De gedetailleerde modellen ontwikkeld in dit proefschrift kunnen worden gebruikt voor de optimalisatie van industriële Fischer- Tropsch processen.

## List of Abbreviations

AGC 21	Advanced Gas Conversion 21st century
ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Braun-Emmett-Teller
CFB	Circulating Fluidized Bed
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
FT	Fischer-Tropsch
GC	Gas Chromatograph
GTL	Gas-To-Liquids
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch
LNG	Liquefied Natural Gas
LPG	Liquefied Petroleum Gas
LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch
MS	Mass Spectrometer
ORPDM	$\alpha$ -Olefin Readsorption Product Distribution Model
SAS	Sasol Advanced Synthol
SBR	Spinning Basket Reactor
SMDS	Shell Middle Distillate Synthesis
SR	Slurry Reactor
SBCR	Slurry Bubble Column Reactor
SSPD	Sasol Slurry Phase Distillate
TOS	Time On Stream
WGS	Water Gas Shift



## List of Publications

- Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M., Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis. A literature review. Accepted for publication in *Catal. Rev. Sci.-Eng.* **1999**.
- Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M.,  $\alpha$ -Olefin readsorption product distribution model for the gas-solid Fischer-Tropsch synthesis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *119*, 179–184.
- Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M., Hydrocarbon selectivity model for the gas-solid Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts, Submitted for publication in *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**.
- Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M., Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst, Submitted for publication in *Appl. Catal. A* **1999**.
- Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M., Hydrocarbon selectivity model for the gas-slurry Fischer-Tropsch on precipitated iron catalysts, Accepted for *AIChE Spring Meeting*, March 14-18, Houston TX **1999**.
- Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M.; Krishna, R., Multicomponent reaction engineering model for Fe-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis in commercial scale slurry bubble column reactors, Accepted for oral presentation at Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 1999 and for publication in *Chem. Eng. Sci.* **1999**.
- Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M.; Ding, B.; Strikwerda, J.C., Liquid-phase methanol synthesis in apolar (squalane) and polar (tetraethylene glycol dimethylether) solvents, *Catal. Today* **1999**, *48*, 93–100.
- Marsman, J.H.; Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M., On-line gas sampling and pre-concentration of volatile components directly on the analytical capillary column: quantification and identification with GC/MS, Accepted for publication in *J. Process Anal. Chem.* **1999**.

## Dankwoord

Een groot aantal mensen heeft een bijdrage geleverd aan de totstandkoming van dit proefschrift. Ik wil hierbij iedereen bedanken en enkele van hen speciaal vermelden.

Allereerst wil ik mijn promotor, professor Ton Beenackers, bedanken voor de gelegenheid om bij zijn onderzoeksgroep een promotieonderzoek uit te voeren. In het bijzonder dank ik Ton voor de goede adviezen en vele discussies, maar bovenal voor de plezierige samenwerking in de afgelopen vier en half jaar. De leden van de beoordelingscommissie professor De Jong, professor Krishna en professor Moulijn wil ik bedanken voor de snelle en deskundige beoordeling van het proefschrift en de vele waardevolle suggesties. Prof. Krishna wordt tevens bedankt voor het overleg en de medewerking aan het artikel gebaseerd op hoofdstuk 7. I am grateful to Dr. Ding Baiquan (present address: East China University of Science and Technology, Shanghai) for his contribution to the research concerning the kinetic effects of several solvents in the three-phase methanol synthesis.

De bijdrage van afstudeerstudenten is onmisbaar bij het uitvoeren van tijdrovende en complexe experimenten en mathematische modelvorming van o.a. het Fischer-Tropsch proces. Johan Strikwerda, Eduard Kalsbeek, Bas Monhemius, Tycho van der Plas, Reinier Brul en Udo Meijer ben ik zeer dankbaar voor hun persoonlijke inbreng en inzet. Tycho en Eduard wil ik alvast bedanken voor hun taken als paranimf. Ook de studenten die hun klein werkbezoek bij mij hebben uitgevoerd wil ik bedanken voor hun bijdrage: Jelle Holwerda, Filips Jager, Bernd de Jonge en nogmaals Tycho van der Plas.

Jan Henk Marsman, Ronald Veenhuis en alle stagiairs bedank ik hierbij voor hun inzet bij het ontrafelen en optimaliseren van de ingewikkelde analyses. De experimentele opstellingen zijn gerealiseerd door de inbreng van Oetze Staal, Jan Willem Post, Jan Bolhuis en Marcel de Vries. Jullie hebben oplossingen gevonden voor het bouwen van nieuwe en het modificeren van oude, niet meer werkende, opstellingen. Ook hebben jullie diverse tweedehands apparatuur en reactoren opgehaald bij bedrijven (met dank aan Unilever Research en Shell Research), zodat deze in Groningen een tweede leven hebben gekregen. Frans van den Berg (Universiteit Utrecht) wil ik bedanken voor het karakteriseren en produceren van verschillende katalysatormonsters.

Naast mijn kamergenoot en Unix-expert Martin Bouma wil ik in het bijzonder

enkele (oud-)collega's bedanken voor de leuke tijd en goede samenwerking: Gerald Jonker, Joost Demmink, Iris van Paasen, Marga Dijkstra, José Tijssen en Jildert Visser. Met Martin Bouma en Gerald Jonker heb ik veel interessante en gezellige discussies gehad over kinetische modellering, parameteroptimalisatie en numerieke methoden. Alle AIO's, OIO's, TWAIO's, secretaresses en overige medewerkers bij Technische Scheikunde bedankt voor de leuke tijd.

Mijn ouders en schoonouders ben ik dankbaar voor hun steun en stimulans tijdens mijn studie en promotie. En tenslotte wil ik Loeki bedanken voor haar steun, luisterend oor en motivatie in de afgelopen tijd. Aan haar wil ik dit proefschrift opdragen.

Gerard

## Curriculum Vitae

Gerard Pieter van der Laan werd op 15 juni 1971 geboren in Hoogeveen. Hij behaalde in 1988 het H.A.V.O. diploma aan het Menso Alting College te Hoogeveen. Vanaf september 1988 studeerde hij aan de H.T.S., afdeling Chemische Technologie te Groningen. Hij behaalde in 1992 zijn diploma met een afstudeeronderzoek bij de Gasunie naar twee-fasen stroming in T-stukken. Van september 1992 tot augustus 1994 studeerde hij Technische Scheikunde aan de Rijksuniversiteit Groningen. Deze studie werd cum laude afgesloten met als afstudeeronderwerp gasontzwaveling in gestructureerde pakkingen binnen de onderzoeksgroep van prof. dr. ir. A.A.C.M. Beenackers. Aansluitend begon hij bij dezelfde onderzoeksgroep met een promotieonderzoek naar de kinetiek, selectiviteit en industriële beschrijving van het Fischer-Tropsch proces. Daarnaast onderzocht hij de invloed van het oplosmiddel op de kinetiek van de methanolsynthese.